

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-297345

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

---

(51)Int.Cl.

G03C 1/498

G03C 1/00

G03C 1/74

---

(21)Application number : 07-101967

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.1995

(72)Inventor : ARAI NAOKI

---

(54) MEDICAL HEAT DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL SENSITIVE TO INFRARED LASER BEAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the performance of a heat developable photosensitive material as a medical photosensitive material.

CONSTITUTION: This medical heat developable photosensitive material has at least one heat developable photosensitive layer contg. photosensitive silver halide crystals, an org. silver salt, a reducing agent and a binder and at least one nonphotosensitive binder layer on the transparent substrate. The iodine content of the silver halide crystals is 6-36mol%, the average grain size is 0.06-0.15 $\mu$ m and the amt. of the silver halide crystals applied is 0.1-0.5g/m<sup>2</sup> (expressed in terms of silver). This photosensitive material has the max. spectral sensitivity at 700-850nm by spectral sensitization with an infrared dye. The org. silver salt is a silver salt of long chain fatty acid and the amt. of the silver salt applied is 1.2-2.5g/m<sup>2</sup> (expressed in terms of silver). The infrared dye is contained in at least one of the photosensitive layer and the nonphotosensitive binder layer so that an absorption peak at 700-850nm is imparted.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-297345

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

| (51) Int.Cl. <sup>9</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| G 0 3 C 1/498             | 5 0 3 |        | G 0 3 C 1/498 | 5 0 3  |
| 1/00                      |       |        | 1/00          | B      |
| 1/74                      | 3 5 1 |        | 1/74          | 3 5 1  |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平7-101967

(22) 出願日 平成7年(1995)4月26日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 新井 直樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 医療用赤外レーザー感光性熱現像感光材料

(57) 【要約】

【目的】熱現像感光材料の医療用としての性能を改良する。

【構成】透明支持体上に a) 感光性ハロゲン化銀結晶、  
b) 有機銀塩、c) 還元剤および d) バインダーを含有する少なくとも1つの熱現像感光層および少なくとも1つの非感光性バインダー層を有する医療用赤外レーザー感光性熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀結晶の、ヨード含有量が6～36モルパーセントであり、平均粒子サイズが0.06～0.15 $\mu$ mであり、その塗布銀量が銀換算で0.1～0.5g/m<sup>2</sup>であり、分光感度が赤外色素で分光増感することにより、700～850nmに極大感度を有しており、該有機銀塩が長鎖脂肪酸銀塩であり、その塗布量が銀換算で1.2～2.5g/m<sup>2</sup>であり、かつ、該感光層および/または非感光性バインダー層の少なくとも1層に700～850nmに吸収ピークを有するように赤外染料を含有すること特徴とする医療用赤外レーザー感光性熱現像感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に a) 感光性ハロゲン化銀結晶、b) 有機銀塩、c) 還元剤および d) バインダーを含有する少なくとも1つの熱現像感光層および少なくとも1つの非感光性バインダー層を有する医療用赤外線レーザー感光性熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀結晶の、ヨード含有量が6～36モルパーセントであり、平均粒子サイズが0.06～0.15  $\mu\text{m}$  であり、その塗布銀量が銀換算で0.1～0.5  $\text{g}/\text{m}^2$  であり、分光感度が赤外色素で分光増感することにより、700～850nmに極大感度を有しており、該有機銀塩が長鎖脂肪酸銀塩であり、その塗布量が銀換算で1.2～2.5  $\text{g}/\text{m}^2$  であり、かつ、該感光層および/または非感光性バインダー層の少なくとも1層に700～850nmに吸収ピークを有するように赤外染料を含有することを特徴とする医療用赤外線レーザー感光性熱現像感光材料。

【請求項2】 別に調製した感光性ハロゲン化銀結晶を、長鎖脂肪酸銀塩と混合する方式で、熱現像感光材料を得ることを特徴とする請求項1の熱現像感光材料。

【請求項3】 該感光性ハロゲン化銀結晶の結晶面が(100)と(111)からなり、その比が(100)/(111)  $\geq 4$  であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱現像感光材料。

【請求項4】 該感光性ハロゲン化銀結晶が、硫黄増感および/または還元増感されていることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の熱現像感光材料。

【請求項5】 該感光性ハロゲン化銀結晶が、その表面にそのハロゲン化銀量に対してヨウ化銀を0.5～5モルパーセント成長させたものであることを特徴とする請求項1、2、3又は4に記載の熱現像感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、医療用の赤外線レーザーイメージャーに用いられる医療用赤外線レーザー感光性熱現像感光材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 熱現像用感材の感光性ハロゲン化銀結晶に関してはすでに、ハロゲン組成、形状、粒子サイズ、化学増感法、エピタキシャル増感法等について述べられている。例えば、US-3,707,377号の実施例ではAgBrが示されている。また、EP-600587号ではAgBrやAgBrIが、特開昭62-78533にはヨード4～40モル%で八面体、サイズ0.4  $\mu$ 以下が、特開平2-244043には実施例でサイズ0.16、0.21  $\mu$ 八面体の無機イオウ増感が示されている。また、特開昭60-195541にはAgIをホストに各種ハロゲン組成のゲストをエピタキシャルにつけることが述べられている。しかし、感光性ハロゲン化銀結晶のこれらの性質すなわちハロゲン組成、形状、

粒子サイズ、化学増感法、エピタキシャル増感法と赤外線レーザー露光による写真性能を関連づけた例は示されていない。また医療用レーザーイメージャー用感材として備えるべき性能、例えば熱現像処理後のプリントアウト性、ヘーズと関連づけた例も示されていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、感度が高く、カブリが少ない、熱現像後のプリントアウトが少ない、ヘーズが低い、残色が少ない、適度な階調を有するなどの特長を備えた医療用赤外線レーザー感光性熱現像用写真感光材料を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 透明支持体上に a) 感光性ハロゲン化銀結晶、b) 有機銀塩、c) 還元剤および d) バインダーを含有する少なくとも1つの熱現像感光層、および少なくとも1つの非感光性バインダー層を有する医療用赤外線レーザー感光性熱現像感光材料であって、該感光性ハロゲン化銀結晶のヨード含有量が6～36モルパーセントであり、平均粒子サイズが0.06～0.15  $\mu\text{m}$  であり、その塗布銀量が銀換算で0.1～0.5  $\text{g}/\text{m}^2$  であり、分光感度が、赤外色素で分光増感することにより、700～850nmに極大感度を有しており、該有機銀塩が長鎖脂肪酸銀塩であり、その塗布量が銀換算で1.2～2.5  $\text{g}/\text{m}^2$  であり、かつ該感光層および/または非感光性バインダー層の少なくとも1層に700～850nmに吸収ピークを有し、可視域に吸収の少ない赤外染料を含有することを特徴とする医療用赤外線レーザー感光性熱現像感光材料で上記の課題が達成できることを見い出した。

【0005】 熱現像処理法を用いて写真画像を形成する感光材料は、例えば米国特許第3152904号、3457075号、及びD. モーガン(Morgan)とB. シェリー(Shelly)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第2頁、1969年)に開示されている。このような感光材料は、還元可能な銀源(例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒(例えばハロゲン化銀)、銀の色調を制御する色調剤及び還元剤を通常(有機)バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば、80℃以上)に加熱した場合に還元可能な銀源(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし画像の形成がなされる。

【0006】本発明の感光性ハロゲン化銀結晶は高ヨード沃臭化銀であり、 $I^-$  6~36モル%である。塩化銀、塩臭化銀、臭化銀の順にカブリやすく低ヨード沃臭化銀でもカブリが出やすく  $I^-$  5モル%以下は好ましくない。ヨード40~90モル%の沃臭化銀では結晶粒子の形状が不安定で、多分散となり好ましくなく、ヨード90モルパーセントの沃臭化銀から沃化銀は定着を行わない熱現像処理では、黄白色の残色が強く好ましくない。

【0007】本発明の感光性ハロゲン化銀結晶その平均粒子サイズが0.06  $\mu m$ ~0.15  $\mu m$ である。平均粒子サイズは立方体の一辺換算で表わされる。平均粒子サイズの下限は露光用半導体レーザーの出力およびその光学系によって決まる。またその上限は熱現像処理後のフィルムのヘーズによって決まる。

【0008】このハロゲン化銀はいかなる方法で感光層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源である有機銀塩に近接するように配置する。一般にハロゲン化銀は還元可能な銀源である有機銀塩に対して4~40重量%の量を含有することが好ましい。

【0009】ハロゲン化銀は、ハロゲンイオンとの反応による銀石鹼部の変換によって調製してもよく、予備形成して石鹼の発生時にこれを添加してもよく、またはこれらの方法の組み合わせも可能である。本発明においては後者が好ましい。

【0010】本発明の感光性ハロゲン化銀結晶の結晶面は、赤外増感に有利な(100)面がよい。(100)/(111)面比が高い方がよく、面比が4以上であることが必要である。

【0011】本発明の感光性ハロゲン化銀結晶は化学増感をすることができる。一般感材用ハロゲン化銀乳剤には、硫黄増感、還元増感、金増感やその組み合わせで化学増感することが普通である。しかし熱現像用感光性ハロゲン化銀結晶には、カブリの点で金増感是不適である。硫黄増感、還元増感が好ましいことがわかった。

【0012】本発明の感光性ハロゲン化銀結晶は、未後熟後のホスト結晶へAgIのゲストをつけることで高感化できる。一般的ゲストとしてはAgClやAgBrも考えられるが、ホストのハロゲン組成(AgBrI 6~36モル%)との組み合わせでAgIがよい。AgIのゲスト付けには硝酸銀水溶液と水溶性ヨウ素化合物水溶液を同時添加してもよい。AgI結晶で添加してもよい。

【0013】有機銀塩は還元可能な銀イオン源を含有する有機及びヘテロ有機酸の銀塩であり、本発明においては長鎖(10~30、好ましくは15~25の炭素原子数)の脂肪酸銀塩であり、特に脂肪族カルボン酸が好ましい。配位子が、4.0~10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機銀錯体が有用である。好適な銀塩の例は、調査報告(Research Disclosure)第170

29及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩(例えば、没食子酸、シュウ酸、ペヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等)；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩(例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等)；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体(例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド)、ヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸)、チオエン類の銀塩又は錯体(例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプチド類の銀塩などがあげられる。本発明において好ましいのはペヘン酸銀及びステアリン酸であり、より好ましくはペヘン酸である。有機銀塩の塗布量は銀換算で1.2~2.5 g/m<sup>2</sup>である。

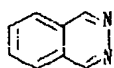
【0014】色調剤の添加は非常に望ましい。好適な色調剤の例は調査報告第17029号に開示されており、次のものがある：イミド類(例えば、フタルイミド)；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン(例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2,4-チアゾリジンジオン)；ナフタルイミド類(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトのヘキサントリフルオロアセテート)、メルカプタン類(例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール)；N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド類(例えば、N-(ジメチルアミノメチル)フタルイミド)；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム(isothiuronium)誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ(例えば、N,N'-ヘキサメチレン(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジオキサオクタノ)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)、及び2-(トリプロモメチルスルホニル)ベンゾチアゾールの組み合わせ)；メロシアン染料(例えば、3-エチル-5-((3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン(benzothiazolinyliidene))-1-メチルエチリデン)-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン(oxazolidinedione))；フタラゾン；フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-ク

ロフロタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン) ; フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ (例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム) ; フタラジン+フタル酸の組み合わせ ; フタラジン (アタラジンの付加物を含む) とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物 (例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物) から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ ; キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体 ; ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類 (例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン) ; ピリミジン類及び不斉-トリアジン類 (例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導体 (例えば、3, 6-ジメロカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン。好ましい色調剤としてはフタラジン、フタラゾ

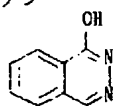
【0015】

【化1】

フタラジン



フタラゾン



【0016】銀イオン用還元剤としては、いわゆる写真現像剤例えばフェニドン、ヒドロキノン類、カテコール等を含有してもよいが、ヒンダードフェノールが好ましい。米国特許第4460681号に開示されているようなカラー感光材料も、本発明の実現では考えられる。

【0017】好適な還元剤の例は、米国特許第3770448号、3773512号、3593863号、及び調査報告 (Research Disclosure) 第17029及び29963に記載されており、次のものがある : アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物 (例えば、2-ヒドロキシ-ペリジノ-2-シクロヘキセノン) ; 現像剤の前駆体としてアミノリダクトン類 (reductones) エステル

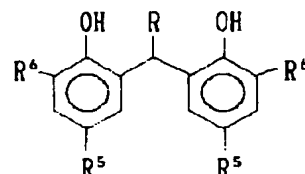
(例えば、ペリジノヘキソ-スリダクトンモノアセテート) ; N-ヒドロキシ尿素誘導体 (例えば、N-p-メチルフエニル-N-ヒドロキシ尿素) ; アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類 (例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン) ; ホスファ-アミドフェノール類 ; ホスファ-アミドアニリン類 ; ポリヒドロキシベンゼン類 (例えば、ヒドロキノン、t-ブチル-ヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン及び (2, 5-ジヒドロキシ-フェニル) メチルスルホン) ; スルフヒドロキサム酸類 (例えば、ベンゼンスルフヒドロキサム酸) ; スルホンアミドアニリン類 (例えば、4-(N-

メタンスルホンアミド) アニリン) ; 2-テトラゾリルチオヒドロキノン類 (例えば、2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ) ヒドロキノン) ; テトラヒドロキノキサリン類 (例えば、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン) ; アミドオキシニン類 ; アジン類 (例えば、脂肪族カルボン酸アリールヒドラザイド類とアスコロビン酸の組み合わせ) ; ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ、リダクトン及び/又はヒドラジン ; ヒドロキサン酸類 ; アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ ; α-シアノフェニル酢酸誘導体 ; ビス-β-ナフトールと1, 3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ ; 5-ピラゾロン類 ; スルホンアミドフェノール還元剤 ; 2-フェニリンダン (phenylindane)-1, 3-ジオン等 ; クロマン ; 1, 4-ジヒドロピリジン類 (例えば、2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン) ; ビスフェノール類 (例えば、ビス (2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェル) メタン、ビス (6-ヒドロキシ-m-トリ) メシトール (mesitol)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、4, 4-エチリデン-ビス (2-t-ブチル-6-メチル) フェノール)、紫外線感応性アスコロビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。好ましい還元剤は一般式 (I) のヒンダードフェノールである :

【0018】

【化2】

(I)



【0019】ここで ; Rは一般に水素、又は炭素原子数10以下のアルキル基 (例えば、-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、2, 4, 4-トリメチルペンチル) を表わし、R<sup>5</sup> 及びR<sup>6</sup> は炭素原子数5以下のアルキル基 (例えば、メチル、エチル、t-ブチル等) を表す。

【0020】好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば : ゼラチン、アラビアゴム、ポリ (ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ (ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ (アクリル酸)、ポリ (メチルメタクリル酸)、ポリ (塩化ビニル)、ポリ (メタクリル酸)、コポリ (スチレン-無水マレイン酸)、コポリ (スチレン-アクリロニトリル)、コポリ (スチレン-ブタジエン)、ポリ (ビニルアセタール) 類 (例えば、ポリ (ビニルホルマール) 及びポリ (ビニルブチラール))、ポリ (エステル) 類、ポリ (ウレタ

ン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリカーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

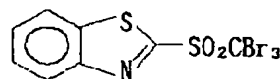
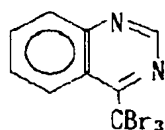
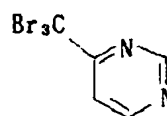
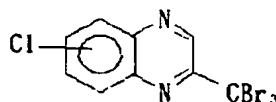
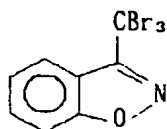
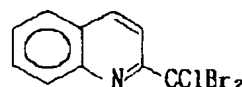
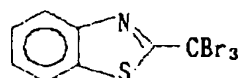
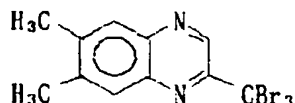
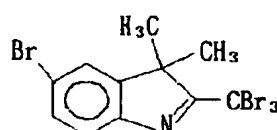
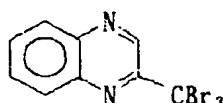
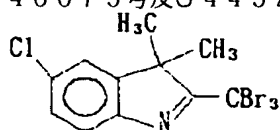
【0021】このような感光材料中にはかぶり防止剤が含まれて良い。最も有効なかぶり防止剤は水銀イオンであった。感光材料中にかぶり防止剤として水銀化合物を使用することについては、例えば米国特許第3589903号に開示されている。しかし、水銀化合物は環境的に好ましくない。非水銀かぶり防止剤としては例えば米国特許第4546075号及び4452885号及び日\*

\* 本特許公開第59-57234に開示されているようなかぶり防止剤が好ましい。

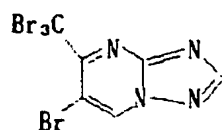
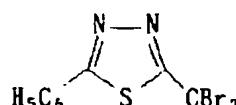
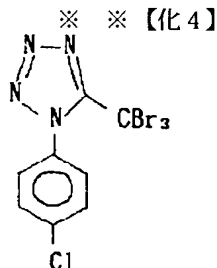
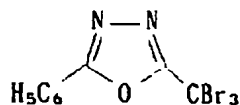
【0022】特に好ましい非水銀かぶり防止剤は、米国特許第3874946号及び4756999号に開示されているような化合物、 $-CX^1X^2X^3$ （ここで $X^1$ 及び $X^2$ はハロゲン（例えば、F、Cl、Br及びI）で $X^3$ は水素又はハロゲン）で表される1以上の置換基を備えたヘテロ環状化合物である。好適なかぶり防止剤の例としては次のものがある。

【0 0 2 3】

【化3】



【0024】



【0025】更により好適なかぶり防止剤は米国特許第5028523号及び我々の英国特許出願第92221383、4号、9300147、7号、931179

0. 1号に開示されている。

【0026】700～850nmに極大感度を有するようにする赤外増感色素としては、例えば特開昭63-15

(6)

特開平 8-297345

9

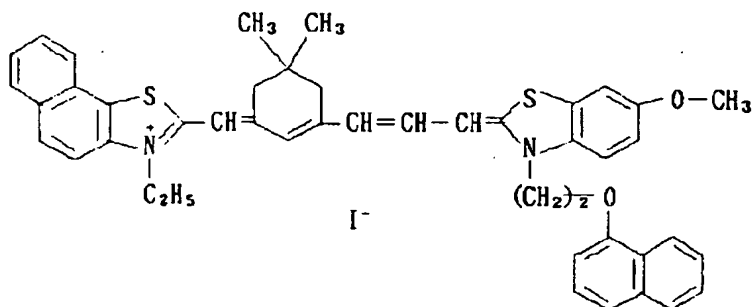
10

9841号、同60-140335号、同63-231  
437号、同63-259651号、同63-3042  
42号、同63-15245号、米国特許463941  
4号、同4740455号、同4741966号、同4  
751175号、同4835096号に記載された増感\*  
I-10 赤外増感色素-X

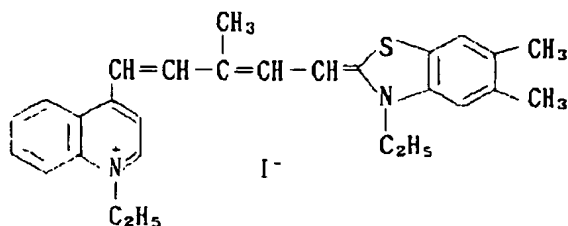
\* 色素が使用できる。特に、赤外増感色素-Xや赤外増感  
色素-Y、-Zは好ましい。

【0027】

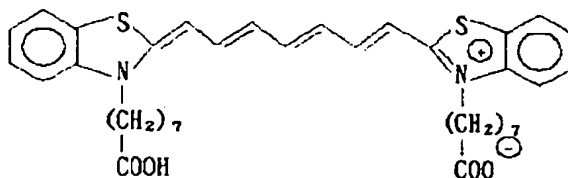
【化5】



I-7 赤外増感色素-Y



赤外増感色素-Z



【0028】赤外増感色素の添加する工程は、Research  
Disclosure March 1989 No. 299 (RD-29  
963) P. 211~212に記述してあるいずれの方  
法でもよいが、感光性ハロゲン化銀結晶 in situ, ex  
situいずれの方式の場合でも結晶の生成中又は生成後又

【0029】感光層及び／又は非感光性バインダー層  
は、700~800nmに吸収ピークを有するように赤外

染料を含有させる。これにより現像銀色調の調節やフィ  
ルター層、ハレーション防止層、イラジェーション防止  
層とすることができる。代表的な染料は、それぞれベ  
ースの青味付用染料Aおよびアンチハレーション用染料1  
~5が挙げられる。

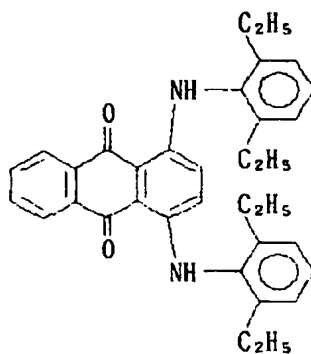
【0030】

【化6】

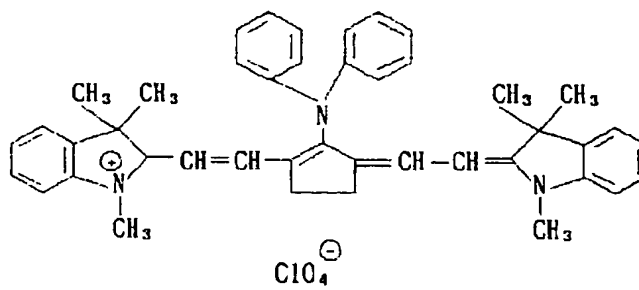
(7)

特開平8-297345  
12

染料-A<sup>11</sup>



染料-1



【0031】

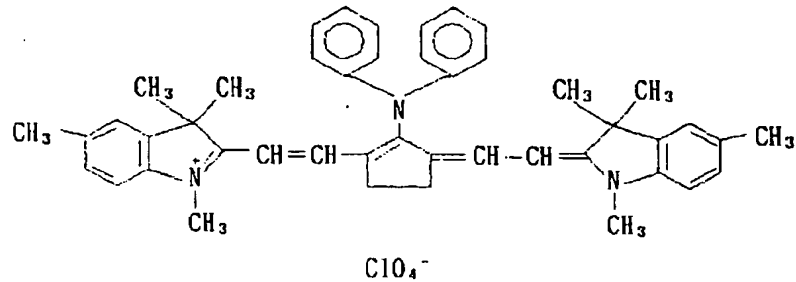
【化7】



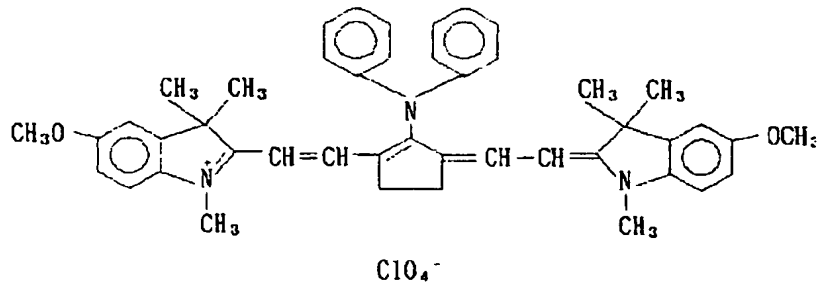
## 染料-2

13

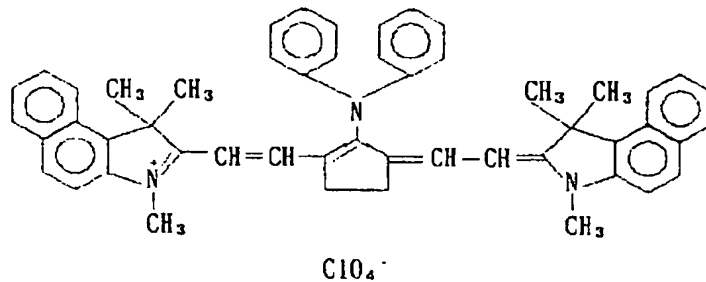
14



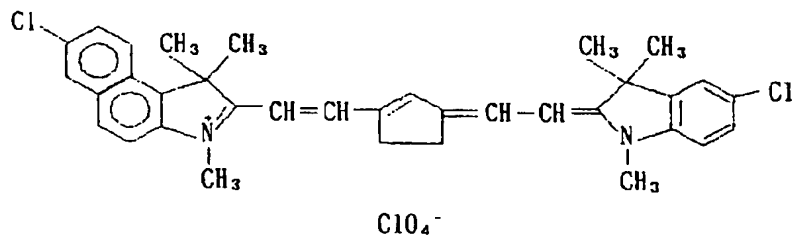
## 染料-3



## 染料-4



## 染料-5



【0032】本発明の支持体には、ガラス；ポリ（アルキルメタクリレート類）（例えば、ポリ（メチルメタクリレート））、ポリ（エステル類）（例えば、ポリ（エチレンテレフタレート））、ポリ（ビニルアセタール類）、ポリ（アミド類）（例えば、ナイロン）、セルロースエステル類（例えば、セルロースニトレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート）等の合成ポリマー状材料等を用いることができる。

【0033】本発明の感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被

覆助剤等を用いてもよい。

【0034】感光材料中の化学薬品と共にそれぞれのバインダー層（例えば、合成ポリマー）は自己支持フィルムを形成してもよい。

【0035】支持体を、公知の補助材料、例えば、塩化ビニリデン、アクリル酸モノマー（例えば、アクリロニロリルやメチルアクリレート）及び不飽和ジカルボン酸（例えば、イタコン酸、アクリル酸）、カルボキシメチルセルロース、ポリ（アクリルアミド）のコポリマー及びターポリマー；及び類似のポリマー状材料で補助的に被覆してもよい。

【0036】支持体の上に感光層および非感光性バインダー層を形成するが感光層の上には少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。感光層に通過する光の量または波長分布を制御するために感光層と同じ側または反対側にフィルター層またはハレーション防止層を形成しても良いし、感光層に染料または顔料を含ませても良い。感光層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層／低感層または低感層／高感層にしても良い。各種の添加剤は感光層、非感光層、またはその他の形成層のいずれに添加しても良い。

【0037】

【実施例】

#### 実施例1

##### 1. 感光性ハロゲン化銀乳剤a-1～a-10の調製

【0038】乳剤a-1：イナートゼラチン7.5gを含有し、pHを3.0に合わせた水溶液900mlを反応槽に入れ、銀電極と飽和カロメル電極系で反応槽の銀電位を+90mVに保ちながら1.2N AgNO<sub>3</sub>水溶液と1.2N NaCl水溶液を同時に添加するコントロールダブルジェット法で粒子形成をした。全AgNO<sub>3</sub>量は74gで、一定速度で添加した。反応槽の温度を40℃に、pHは3.0に保った。粒子形成後フロキュレーション法で不要塩の水洗を行い、最後にNaOHで分散し、pHを6.2に合わせ、収量500gを得た。ゼラチン濃度は0.75重量%であった。結晶粒子形状を、5万倍の電子顕微鏡写真から判断し、立方体、単分散平均粒子サイズは立方体の一辺で0.06μmとなるよう反応槽の温度と1.2N AgNO<sub>3</sub>水溶液添加時間を変える方法をとった。これにより立方体、単分散（分散度11%）、0.06μmのAgCl乳剤を得た。これを乳剤a-1とした。

【0039】乳剤a-2：乳剤a-1の作り方で1.2N NaCl水溶液をNaClとKBrでトータルハロゲン濃度は1.2N、Cl<sup>-</sup>70モル%、Br<sup>-</sup>30モル%になるように変えることにより、立方体、単分散（分散度12%）、0.06μmのAgBrCl（Br<sup>-</sup>30モル%、Cl<sup>-</sup>70モル%）乳剤を得た。乳剤a-2とした。

【0040】乳剤a-3：乳剤a-1の作り方で1.2N NaCl水溶液を1.2N KBrに変えることにより、立方体、単分散（分散度12%）、0.06μmのAgBr乳剤を得た。乳剤a-3とした。

\*

##### 2. 感光性乳剤Aの調製

|                    |           |        |
|--------------------|-----------|--------|
| 溶液①                | ステアリン酸    | 131g   |
|                    | ベヘン酸      | 635g   |
|                    | 蒸溜水       | 13リットル |
|                    | 85℃15分で混合 |        |
| 感光性ハロゲン化銀乳剤a溶液     |           |        |
| 前もって作られた乳剤a-1～a-10 |           | 250g   |

\*【0041】乳剤a-4：乳剤a-1の作り方で1.2N NaCl水溶液をKBrとKIでトータルハロゲン濃度は1.2N、Br<sup>-</sup>94モル%、I<sup>-</sup>6モル%になるように変えることにより、立方体、単分散（分散度13%）、0.06μmのAgBrI（Br<sup>-</sup>94モル%、I<sup>-</sup>6モル%）乳剤を得た。乳剤a-4とした。

【0042】乳剤a-5：乳剤a-1の作り方で、1.2N NaCl水溶液を、KBrとKIで、トータルハロゲン濃度1.2N、Br<sup>-</sup>88モル%、I<sup>-</sup>12モル%になるように変えることにより立方体、単分散（分散度16%）0.06μmのAgBrI（Br<sup>-</sup>88モル%、I<sup>-</sup>12モル%）乳剤を得た。乳剤a-5とした。

【0043】乳剤a-6：乳剤a-1の作り方で1.2N NaCl水溶液を、KBrとKIでトータルハロゲン濃度1.2N、Br<sup>-</sup>76モル%、I<sup>-</sup>24モル%になるように変えることにより立方体の角がやゝかけた（（100）／（111）面比は、90／10）単分散（分散度18%）の立方体一辺換算で0.06μmのAgBrI（Br<sup>-</sup>76モル%、I<sup>-</sup>24モル%）乳剤を得た。乳剤a-6とした。

【0044】乳剤a-7：乳剤a-1の作り方で、1.2N NaCl水溶液をKBrとKIでトータルハロゲン濃度1.2N、Br<sup>-</sup>64モル%、I<sup>-</sup>36モル%になるように変えることにより立方体の角のかけた（（100）／（111）面比は80／20）単分散（分散度20%）の立方体の一辺換算で0.06μmのAgBrI（Br<sup>-</sup>64モル%、I<sup>-</sup>36モル%）乳剤を得た。乳剤a-7とした。

【0045】乳剤a-8：乳剤a-1の作り方で、1.2N NaCl水溶液を1.2N KI水溶液にかえることにより菱形に似た立方体の一辺換算で0.1μmのAgI乳剤を得た。乳剤a-8とした。

【0046】乳剤a-9：乳剤a-5の作り方において、反応槽の温度を上げて立方体、単分散（分散度17%）、0.15μmのAgBrI（Br<sup>-</sup>88モル%、I<sup>-</sup>12モル%）の乳剤を得た。乳剤a-9とした。

【0047】乳剤a-10：乳剤a-5の作り方において、反応槽の温度を上げて、立方体、単分散（分散度19%）、0.20μmのAgBrI（Br<sup>-</sup>88モル%、I<sup>-</sup>12モル%）の乳剤を得た。乳剤a-10とした。

【0048】

17

18

|     |                   |        |
|-----|-------------------|--------|
|     | Agとして             | 0.22モル |
|     | 蒸溜水               | 1250ml |
| 溶液② | NaOH              | 89g    |
|     | 蒸溜水               | 1500ml |
| 溶液③ | 濃HNO <sub>3</sub> | 19ml   |
|     | 蒸溜水               | 50ml   |
| 溶液④ | AgNO <sub>3</sub> | 365g   |
|     | 蒸溜水               | 2500ml |
| 溶液⑤ | ポリビニルブチラール        | 86g    |
|     | 酢酸エチル             | 4300ml |
| 溶液⑥ | ポリビニルブチラール        | 290g   |
|     | イソプロパノール          | 3580ml |

【0049】溶液①を85℃に保温した状態で激しく攪拌しながら感光性ハロゲン化銀乳剤a溶液を10分かけて添加し続いて溶液②を5分かけて添加しその後溶液③を25分かけて添加する。そのまま20分攪拌した後、35℃に降温する。35℃でより激しく攪拌しながら溶液④を5分かけて添加し、そのまま90分間攪拌し続ける。その後、溶液⑤を加え、攪拌をとめて放置し、水相を含まれる塩とともに抜き、油相を得、脱溶媒して痕跡\*20

\*の水を抜いた後、溶液⑥を添加して50℃で激しく攪拌した後、105分攪拌して乳剤Aを得た。

【0050】3. 塗布処方と塗布の仕方  
染料-Aによって青色に着色されたポリエチレンテレフタレート of 支持体の上に以下の各層を順次形成していった。乾燥は各々75℃5分間で行った。

【0051】

アンチハレーション層(湿潤厚さ80ミクロン)

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| ポリビニルブチラール(10%イソプロパノール溶液) | 150ml |
| 染料-1(0.1%DMF溶液)           | 50ml  |

【0052】

感光層(湿潤厚さ140ミクロン)

|                        |      |
|------------------------|------|
| 感光性乳剤A                 | 73g  |
| 赤外増感色素-X(0.05%メタノール溶液) | 4ml  |
| カブリ防止剤-1(0.01%メタノール溶液) | 3ml  |
| カブリ防止剤-2(0.85%メタノール溶液) | 10ml |
| カブリ防止剤-3(0.85%メタノール溶液) | 10ml |
| フタラゾン(4.5%DMF溶液)       | 8ml  |
| 還元剤-1(10%アセトン溶液)       | 13ml |
| カブリ防止剤-4(1%メタノール溶液)    | 10ml |

【0053】

表面保護層(湿潤厚さ100ミクロン)

|               |       |
|---------------|-------|
| アセトン          | 175ml |
| 2-プロパノール      | 40ml  |
| メタノール         | 15ml  |
| セルロースアセテート    | 8.0g  |
| フタラジン         | 1.0g  |
| 4-メチルフタル酸     | 0.72g |
| テトラクロロフタル酸    | 0.22g |
| テトラクロロフタル酸無水物 | 0.5g  |

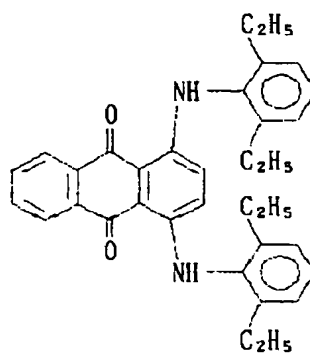
【0054】

【化8】

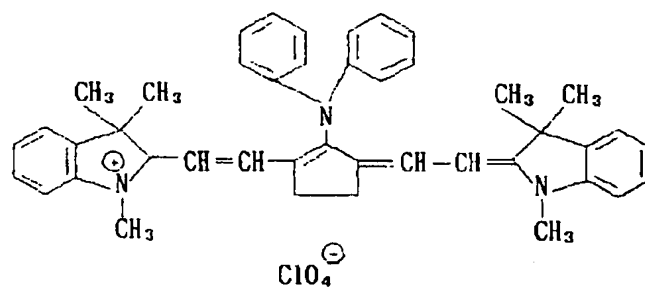
(11)

特開平 8-297345  
20

19  
染料-A



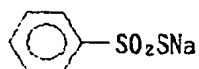
染料-1



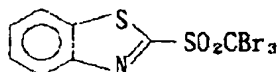
【0055】

【化9】

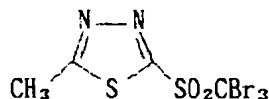
21  
カブリ防止剤-1



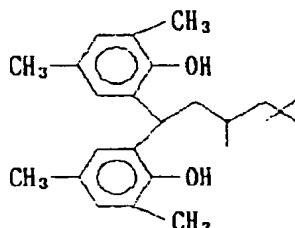
カブリ防止剤-2



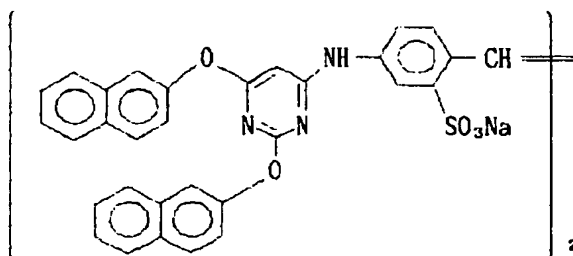
カブリ防止剤-3



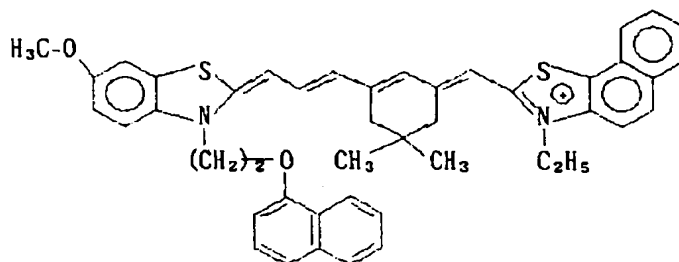
還元剤-1



カブリ防止剤-4



赤外増感色素-X



【0056】感光性ハロゲン化銀乳剤溶液 a-1~a-10 からそれぞれ作った感光性乳剤 A-1~A-10 を用い、塗布試料 I-1~I-10 とした。これらの塗布試料の塗布銀量はいずれも感光性ハロゲン化銀乳剤分として、 $0.19 \text{ g/m}^2$ 、ステアリン酸銀とベヘン酸銀分として  $1.9 \text{ g/m}^2$  であった。

【0057】次に、塗布試料 I-5 の作り方において、感光性ハロゲン化銀乳剤 a-5 溶液を  $475 \text{ g}$ 、 $350 \text{ g}$ 、 $208 \text{ g}$ 、 $175 \text{ g}$  に変え、塗布時の湿潤膜厚をそれぞれ  $74 \mu$ 、 $103 \mu$ 、 $170 \mu$ 、 $200 \mu$  にして、塗布試料 I-11、I-12、I-13、I-14 とし

た。感光性ハロゲン化銀の塗布量は  $A \text{ g}$  で  $0.19 \text{ g/m}^2$  で共通、有機銀塩の塗布量は  $A \text{ g}$  換算でそれぞれ  $1.0$ 、 $1.4$ 、 $2.3$ 、 $2.7 \text{ g/m}^2$  であった。

【0058】次に、塗布試料 I-5 の作り方において、感光性ハロゲン化銀乳剤 a-5 溶液を  $105 \text{ g}$ 、 $158 \text{ g}$ 、 $600 \text{ g}$ 、 $725 \text{ g}$  に変え、塗布時の湿潤膜厚を  $140 \mu$  の共通にした塗布試料をそれぞれ I-15、I-16、I-17、I-18 とした。感光性ハロゲン化銀の塗布量は  $A \text{ g}$  換算でそれぞれ  $0.08$ 、 $0.12$ 、 $0.45$ 、 $0.55 \text{ g/m}^2$ 、有機銀塩の塗布量は  $A \text{ g}$  換算で共通の  $1.9 \text{ g/m}^2$  とした。

【0059】I-1～I-18各塗布試料の分光写真から、分光増感ピークは800nmにあることがわかった。

【0060】4. センシトメトリー

富士写真フイルム(株)社製医療用レーザーイメージャーFL-IMDの半導体レーザーを出力50mWに上げ、フィルムへの露光は感光材料露光面と走査レーザー光のなす角度が常に垂直から6度ずれる等の改造をして用いた。(特願平7-156参照)

780nmにてレーザー走査による露光を乳剤面側より感材に段階的に与え、ヒートドラムを用いて123°×5秒と128°×5秒の熱現像処理をした。

【0061】5. 評価の仕方

【0062】イ. 最低濃度(Dmin)の評価

128°×5秒を標準処理とし、Dmin ≤ 0.20を許容レベルとした。また現像依存性の尺度として123°×5秒→128°×5秒でのDminの変化をとり、濃度変化ΔD ≤ 0.05を許容とした。ヒートドラムの温度分布1℃に対してD = 0.01以下ならムラの識別ができないからである。

【0063】ロ. 感度(S<sub>0</sub> = 1.0)の評価

D = 1.0の濃度を与える露光量の逆数を指標として相対的に求めた。コンベンショナル系に比べ感度は約10分の1程度なので、高感であるほど好ましく、よいとした。

表1

\* 【0064】ハ. 最高濃度(Dmax)の評価

レーザーイメージャー画像としては最高出力露光でDmax ≥ 2.64又は好ましくはDmax ≥ 3.0がよいとされている。そこで標準現像でフィルムとしてDmax ≥ 3.05を許容とした。

【0065】ニ. 平均階調(G)の評価

D = Dmin + 0.25とD = Dmin + 2.0の特性曲線上の点を結ぶ直線の傾きを平均階調(G)とした。FL-IMD/LI-LMレーザーイメージャー/フィルム系での好ましいG値の実績から、2.1 ≤ G ≤ 3.0を許容とした。

【0066】ホ. プリントアウト特性

標準熱現像処理済フィルムをキセノン光8万ルクス下で5日放置し照射なしのものとDminの変化ΔDを求めた。ΔD ≤ 0.03以内のものを許容とした。

【0067】ヘ. ヘーズ特性

標準熱現像処理済フィルムのDminをヘーズメーターでヘーズの測定をした。128°×5秒現像でDmin > 0.22のものは現像温度を下げてDmin ≤ 0.22のものへのヘーズをとった。

【0068】6. 結果

表1、表2に試料内容とその試験結果をまとめた。

【0069】

【表1】

|    | 塗布試料名 | 感光性ハロゲン化銀結晶の内容 |                                     |        |       |       | 性能試験結果 |         |      |      |      |         |      |      |      |           |        |
|----|-------|----------------|-------------------------------------|--------|-------|-------|--------|---------|------|------|------|---------|------|------|------|-----------|--------|
|    |       | 乳剤名            | ハロゲン組成                              | サイズ(μ) | 形状    | 塗布Ag量 |        | 123°×5秒 |      |      |      | 128°×5秒 |      |      |      | プリントアウトΔD | ヘーズ(%) |
|    |       |                |                                     |        |       | AgX   | 有機Ag塩  | Dmin    | S    | Dmax | G    | Dmin    | S    | Dmax | G    |           |        |
| 比較 | I-1   | a-1            | AgCl                                | 0.06   | 立方体   | 0.19  | 1.9    | 0.35    | 0.47 | 3.12 | 2.00 | 0.50    | 0.50 | 3.15 | 1.80 | 0.70      | 18     |
| "  | I-2   | a-2            | AgBr <sub>30</sub> Cl <sub>70</sub> | 0.06   | 立方体   | "     | "      | 0.28    | 0.56 | 3.12 | 2.06 | 0.37    | 0.60 | 3.15 | 1.90 | 0.50      | 18     |
| "  | I-3   | a-3            | AgBr                                | 0.06   | 立方体   | "     | "      | 0.23    | 0.75 | 3.12 | 2.20 | 0.27    | 0.80 | 3.15 | 2.10 | 0.20      | 18     |
| 発明 | I-4   | a-4            | AgBr <sub>94</sub> I <sub>6</sub>   | 0.06   | 立方体   | "     | "      | 0.18    | 0.95 | 3.12 | 2.36 | 0.19    | 1.00 | 3.15 | 2.40 | 0.03      | 19     |
| "  | I-5   | a-5            | AgBr <sub>99</sub> I <sub>1</sub>   | 0.06   | 立方体   | "     | "      | 0.18    | 0.91 | 3.12 | 2.36 | 0.19    | 0.95 | 3.15 | 2.40 | 0.03      | 19     |
| "  | I-6   | a-6            | AgBr <sub>70</sub> I <sub>30</sub>  | 0.06   | 角状立方体 | "     | "      | 0.18    | 0.87 | 3.12 | 2.36 | 0.19    | 0.90 | 3.14 | 2.40 | 0.03      | 20     |
| "  | I-7   | a-7            | AgBr <sub>94</sub> I <sub>6</sub>   | 0.06   | "     | "     | "      | 0.18    | 0.87 | 3.13 | 2.37 | 0.19    | 0.91 | 3.16 | 2.40 | 0.03      | 21     |
| 比較 | I-8   | a-8            | AgI                                 | 0.10   | 菱形    | "     | "      | 0.19    | 0.37 | 3.11 | 1.80 | 0.20    | 0.50 | 3.16 | 2.00 | 0.01      | 25     |
| 発明 | I-9   | a-9            | AgBr <sub>99</sub> I <sub>1</sub>   | 0.15   | 立方体   | "     | "      | 0.20    | 1.00 | 3.11 | 2.35 | 0.20    | 1.10 | 3.14 | 2.40 | 0.03      | 22     |
| 比較 | I-10  | a-10           | AgBr <sub>99</sub> I <sub>1</sub>   | 0.20   | 立方体   | "     | "      | 0.24    | 1.05 | 3.10 | 2.35 | 0.25    | 1.20 | 3.13 | 2.40 | 0.03      | 30     |

【0070】

【表2】

表 2

| 塗布試料名 | 感光性ハロゲン化銀結晶の内容 |        |                                    |      |                          |       | 性能試験結果  |      |      |      |         |      |      |      |          |        |    |
|-------|----------------|--------|------------------------------------|------|--------------------------|-------|---------|------|------|------|---------|------|------|------|----------|--------|----|
|       | 乳剤名            | ハロゲン組成 | サイズ(μ)                             | 形状   | 塗布Ag量(g/m <sup>2</sup> ) |       | 123°×5秒 |      |      |      | 128°×5秒 |      |      |      |          |        |    |
|       |                |        |                                    |      | AgX                      | 有機Ag塩 | Dmin    | S    | Dmax | G    | Dmin    | S    | Dmax | G    | コントラストΔD | ヘイズ(%) |    |
| 比較    | I-11           | a-5    | AgBr <sub>88</sub> I <sub>12</sub> | 0.06 | 立方体                      | 0.19  | 1.0     | 0.18 | 0.86 | 2.98 | 1.96    | 0.19 | 0.88 | 3.00 | 2.00     | 0.01   | 17 |
| 発明    | I-12           | "      | "                                  | "    | "                        | "     | 1.4     | 0.18 | 0.88 | 3.05 | 2.16    | 0.19 | 0.92 | 3.08 | 2.22     | 0.02   | 19 |
| "     | I-13           | "      | "                                  | "    | "                        | "     | 2.3     | 0.18 | 0.95 | 3.20 | 2.60    | 0.19 | 1.00 | 3.35 | 2.70     | 0.03   | 21 |
| 比較    | I-14           | "      | "                                  | "    | "                        | "     | 2.7     | 0.19 | 0.96 | 3.25 | 2.80    | 0.25 | 1.05 | 3.55 | 3.10     | 0.10   | 25 |
| 比較    | I-15           | "      | "                                  | "    | "                        | 0.08  | 1.9     | 0.17 | 0.82 | 3.03 | 2.20    | 0.18 | 0.85 | 3.12 | 2.30     | 0.02   | 19 |
| 発明    | I-16           | "      | "                                  | "    | "                        | 0.12  | "       | 0.17 | 0.87 | 3.06 | 2.29    | 0.18 | 0.90 | 3.13 | 2.34     | 0.02   | 19 |
| "     | I-17           | "      | "                                  | "    | "                        | 0.45  | "       | 0.18 | 0.96 | 3.15 | 2.42    | 0.19 | 1.05 | 3.17 | 2.46     | 0.03   | 20 |
| 比較    | I-18           | "      | "                                  | "    | "                        | 0.55  | "       | 0.20 | 1.04 | 3.16 | 2.46    | 0.30 | 1.19 | 3.19 | 2.51     | 0.30   | 21 |

【0071】本発明が比較に対してすぐれていることが 20\* 【0072】実施例 2 示される。

\*

#### 1. 感光性乳剤 B の調製

##### 溶液①

ステアリン酸 131g  
 ベヘン酸 635g  
 蒸留水 85℃15分で混合 13リットル

##### 溶液②

NaOH 89g  
 蒸留水 1500ml

##### 溶液③

濃HNO<sub>3</sub> 19ml  
 蒸留水 50ml

##### 溶液④

AgNO<sub>3</sub> 365g  
 蒸留水 2500ml

##### 溶液⑤

ポリビニルブチラール 86g  
 酢酸エチル 4300ml

##### 溶液⑥

ポリビニルブチラール 290g  
 イソプロパノール 3580ml

##### 溶液⑦

N-プロモサクシンイミド x g  
 N-ヨードサクシンイミド y g  
 アセトン 690ml

【0073】溶液①を85℃に保温した状態で激しく攪拌しながら溶液②を5分かけて添加しその後溶液③を25分かけて添加する。そのまま20分攪拌した後35℃に降温する。35℃でより激しく攪拌しながら溶液④を5分かけて添加しそのまま90分間攪拌し続ける。その

後溶液⑤を加え攪拌をとめて放置し、水相を含まれる塩とともに抜き、油相を得脱溶媒して痕跡の水を抜いた後溶液⑥を添加して50℃で激しく攪拌した後溶液⑦を20分かけて添加し105分攪拌して乳剤Bを得た。溶液⑦のN-プロモサクシンイミドxgとN-ヨードサクシ

ンイミド  $y$  の比率を変えることにより、 $AgBr$ 、 $AgBr_{94}I_6$ 、 $AgBr_{88}I_{12}$ 、 $AgBr_{76}I_{24}$ 、 $AgBr_{64}I_{36}$ 、 $AgI$  を形成させた。感光性乳剤 B-1 ~ B-6 とした。これらのそれぞれの感光性ハロゲン化銀結晶は 5 万倍の電子顕微鏡写真からステアリン酸/ベヘン酸銀表面に存在し、平均粒子サイズは  $0.06\mu$ 、 $AgI$  のみ  $0.09\mu$  となるよう溶液⑦の添加にかける時間をかえた。形状は、 $AgBr \sim AgBr_{88}I_{12}$  は立方体、 $AgBr_{76}I_{24}$ 、 $AgBr_{64}I_{36}$  は角のかけた立方体で (100) / (111) 面はそれぞれ 80 / 20、10 75 / 25 であった。

表 3

| 塗布試料名   | 感光性ハロゲン化銀結晶の内容    |               |          |  | 性能試験結果    |      |      |      |           |      |      |      |                    |         |
|---------|-------------------|---------------|----------|--|-----------|------|------|------|-----------|------|------|------|--------------------|---------|
|         | ハロゲン組成            | サイズ ( $\mu$ ) | 形状       |  | 123° × 5秒 |      |      |      | 128° × 5秒 |      |      |      |                    |         |
|         |                   |               |          |  | Dmin      | S    | Dmax | G    | Dmin      | S    | Dmax | G    | プリントアウト $\Delta D$ | ヘイズ (%) |
| 比較 II-1 | $AgBr$            | $0.06\mu$     | 立方体      |  | 0.26      | 0.65 | 3.09 | 2.20 | 0.29      | 0.70 | 3.12 | 2.00 | 0.28               | 19      |
| 発明 II-2 | $AgBr_{94}I_6$    | $0.06\mu$     | 立方体      |  | 0.17      | 0.75 | 3.08 | 2.44 | 0.18      | 0.85 | 3.12 | 2.50 | 0.03               | 19      |
| " II-3  | $AgBr_{88}I_{12}$ | $0.06\mu$     | 立方体      |  | 0.17      | 0.75 | 3.68 | 2.50 | 0.18      | 0.82 | 3.12 | 2.54 | 0.02               | 19      |
| " II-4  | $AgBr_{76}I_{24}$ | $0.06\mu$     | 角のかけた立方体 |  | 0.17      | 0.75 | 3.08 | 2.48 | 0.18      | 0.80 | 3.12 | 2.53 | 0.01               | 19      |
| " II-5  | $AgBr_{64}I_{36}$ | $0.06\mu$     | "        |  | 0.18      | 0.73 | 3.09 | 2.50 | 0.19      | 0.80 | 3.12 | 2.55 | 0.01               | 20      |
| 比較 II-6 | $AgI$             | $0.09\mu$     | 菱形       |  | 0.25      | 0.45 | 3.00 | 1.70 | 0.26      | 0.50 | 3.14 | 1.90 | 0.01               | 25      |

【0078】本発明が比較に対してすぐれていることが示される。

#### 【0079】実施例 3

##### 1. 試料の作り方

実施例-1 に記述した乳剤 a-6 の  $AgBr_{76}I_{24}$ 、平均サイズ  $0.06\mu$  について化学熟成を行った。55° × 50 分の温度 × 時間とした。添加薬品なし、チオ硫酸ナトリウム  $8 \times 10^{-5}$  モル/モル Ag、2 酸化チオ尿素  $12 \times 10^{-5}$  モル/モル Ag、塩化金酸  $5.7 \times 10^{-5}$  モル/モル Ag、塩化金酸  $5.7 \times 10^{-5}$  モル/モル Ag + チオ硫酸ナトリウム  $8 \times 10^{-5}$  モル/モル Ag で化

#### \* 【0074】2. 塗布試料の作り方

実施例 1 に記述したやり方にならぬ感光性乳剤 A を感光性乳剤 B-1 ~ B-6 にかえて、それぞれ塗布試料 II-1 ~ II-6 を得た。

【0075】3. センシトメトリー、評価の仕方は実施例 1 と同様に行った。

#### 【0076】4. 結果

表 3 に試料内容とその試験結果をまとめた。

#### 【0077】

【表 3】

学熟成したものをそれぞれ乳剤 a-6、a-6-2、a-6-3、a-6-4、a-6-5 とした。これらの乳剤を、実施例-1 で記述した塗布処方でそれぞれ塗布し、塗布試料 III-1 ~ III-5 とした。

【0080】2. センシトメトリー、評価の仕方は実施例 1 にならった。ただし熱現像  $123^\circ \times 5$  秒は省いた。

#### 【0081】3. 結果

表 4 に試料内容と試験結果をまとめた。

#### 【0082】

【表 4】



|    | 塗布<br>試料<br>名 | 感光性ハロゲン化銀結晶の内容 |                    |                      |                     | 性 能 試 験 結 果 |      |      |      |            |            |
|----|---------------|----------------|--------------------|----------------------|---------------------|-------------|------|------|------|------------|------------|
|    |               | 乳剤名            | モル/モル Ag           |                      |                     | 128° × 5秒   |      |      |      |            |            |
|    |               |                | チ オ 硫 酸<br>ナトリウム   | 塩化金酸                 | 2 酸 化<br>チオ尿素       | Dmin        | S    | Dmax | G    | プリント<br>△D | ヘーズ<br>(%) |
| 比較 | III-1         | a-6            | 0                  | 0                    | 0                   | 0.19        | 0.90 | 3.14 | 2.40 | 0.02       | 19         |
| 発明 | III-2         | a-6-2          | $8 \times 10^{-5}$ | 0                    | 0                   | 0.19        | 1.20 | 3.16 | 2.45 | 0.03       | 19         |
| "  | III-3         | a-6-3          | 0                  | 0                    | $12 \times 10^{-5}$ | 0.19        | 1.20 | 3.16 | 2.44 | 0.03       | 19         |
| 比較 | III-4         | a-6-4          | 0                  | $5.7 \times 10^{-5}$ | 0                   | 0.45        | 0.80 | 3.16 | 1.90 | 0.11       | 19         |
| "  | III-5         | a-6-5          | $8 \times 10^{-5}$ | $5.7 \times 10^{-5}$ | 0                   | 0.50        | 0.75 | 3.16 | 1.90 | 0.14       | 19         |

【0083】本発明が比較に対してすぐれていることが示される。

#### 【0084】実施例 4

##### 1. 試料の作り方

実施例-1に記述した乳剤 a-5、 $\text{AgBr}_{81}\text{I}_{12}$ 、平均サイズ  $0.06 \mu$  を  $500 \text{ g}$  とし、 $40^\circ\text{C}$  に溶解保温、攪拌しながら、銀電極-飽和カロメル電極系で銀電位  $+90 \text{ mV}$  に保ちながらコントロールダブルジェット法で  $(1 \text{ N}) \text{ AgNO}_3$  水溶液、 $(1 \text{ N}) \text{ KI}$  水溶液を添加し、その添加量を調節し乳剤 a-5 の銀量に対して、 $\text{AgI}$  を 0 モル%、0.5 モル%、5 モル%、8 モル%

表 5

\* ル%とした。それぞれの乳剤を a-5、a-5-2、a-5-3、a-5-4 とした。5 万倍の電子顕微鏡写真から、新しい核の発生はなく、添加した  $\text{Ag}^+$  と  $\text{I}^-$  は乳剤 a-5 粒子上に沈着したものと判断できる。

【0085】2. センシトメトリー、評価の仕方は、実施例-3 にならった。

##### 【0086】3. 結果

表 5 に試料内容と試験結果をまとめた。

##### 【0087】

##### 【表 5】

|    | 塗布<br>試料<br>名 | 感光性ハロゲン化銀結晶の内容 |                | 性 能 試 験 結 果 |      |      |      |            |     |  |
|----|---------------|----------------|----------------|-------------|------|------|------|------------|-----|--|
|    |               | 乳剤名            | ゲスト<br>AgI モル% | 128° × 5秒   |      |      |      |            |     |  |
|    |               |                |                | Dmin        | S    | Dmax | G    | プリント<br>△D | ヘーズ |  |
| 比較 | IV-1          | a-5            | 0              | 0.19        | 0.95 | 3.15 | 2.40 | 0.03       | 19  |  |
| 発明 | IV-2          | a-5-2          | 0.5            | 0.19        | 1.25 | 3.15 | 2.36 | 0.02       | 19  |  |
| "  | IV-3          | a-5-3          | 5              | 0.18        | 1.28 | 3.16 | 2.35 | 0.02       | 19  |  |
| 比較 | IV-4          | a-5-4          | 8              | 0.18        | 0.85 | 3.17 | 2.00 | 0.01       | 19  |  |

【0088】本発明が比較に対してすぐれていることが示される。

#### 【0089】

【発明の効果】本発明によれば、感度が高く、カブリが少なく、熱現像後のプリントアウトが少なく、ヘーズが低く、残色が少なく、優れた階調を有する。

## 【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 8 月 22 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0012】本発明の感光性ハロゲン化銀結晶は、未後熟のホスト結晶へ AgI のゲストをつけることで高感化できる。一般的ゲストとしては AgCl や AgBr も考えられるが、ホストのハロゲン組成 (AgBr 16~36 モル%) との組み合わせで AgI がよい。AgI のゲスト付けには硝酸銀水溶液と水溶性ヨウ素化合物水溶液を同時添加してもよいし AgI 結晶で添加してもよい。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0013】有機銀塩は還元可能な銀イオン源を含有する有機及びヘテロ有機酸の銀塩であり、本発明においては長鎖 (10~30、好ましくは 15~25 の炭素原子数) の脂肪酸銀塩であり、特に脂肪族カルボン酸が好ましい。配位子が、4.0~10.0 の銀イオンに対する総安定定数を有する有機銀塩錯体が有用である。好適な銀塩の例は、調査報告 (Research Disclosure) 第 17029 及び 29963 に記載されており、次のものがある：有機酸の塩 (例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等)；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩 (例えば、1-(3-

カルボキシプロピル) チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等)；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体 (例えば、アルデヒド類 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド)、ヒドロキシ置換酸類 (例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸)、チオエン類の銀塩又は錯体 (例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン、及び 3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び 1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプチド類の銀塩などがあげられる。本発明において好ましいのはベヘン酸銀及びステアリン酸銀であり、より好ましくはベヘン酸銀である。有機銀塩の塗布量は銀換算で 1.2~2.5 g/m<sup>2</sup> である。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0027】

【化 5】

CN1=C(C=C2C=CC=C3C2=CC=C1S3)C=C(C4=C(C(C)(C)C)C=CC=C4)C=CC=C(C5=C(C=C6C=CC=C7C6=CC=C5O7)OC)C8=CC=CC=C9C=C(C=C8)OC9.[I-]Cc1ccc2c(c1)sc(c2)C(=O)NCC[N+]1=C/C=C/C(C)=C/C=C/C1=CC=C2C=CC=CC=C2C=C1

I<sup>-</sup>

[illegible]【0063】口. 感度 ( $S_{D=1.0}$ ) の評価

D = 1.0 の濃度を与える露光量の逆数を指標として相対的に求めた。コンベンショナル系に比べ感度は約 10 分の 1 程度なので、高感であるほど好ましく、よいとした。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正内容】

【0080】2. センシトメトリー、評価の仕方は実施例 1 にならった。ただし熱現像 123℃×5 秒は省いた。